第３講　理論化学・無機化学(3)

1

次の文章(a)，(b)を読んで，問１～問８に答えよ。ただし，原子量は，C＝12.0，O＝16.0とし，アボガドロ定数は 6.0×10^{23}/mol とする。また，必要があれば，$\sqrt{2}=1.4$，$\sqrt{3}=1.7$ の値を用いよ。

(a)　分子や結晶における化学結合について考えよう。化学結合の性質を表す量の１つに電気陰性度がある。電気陰性度を最初に提案したポーリングによれば，結合している２つの原子ＡおよびＢに対して，結合Ａ−Ａ，Ｂ−Ｂ，Ａ−Ｂの結合エネルギーをそれぞれ，E(Ａ−Ａ)，E(Ｂ−Ｂ)，E(Ａ−Ｂ)とおくと，原子ＡとＢの電気陰性度の差の絶対値は

$$\Delta E = E(\mathrm{A-B}) - \frac{1}{2}\{E(\mathrm{A-A}) + E(\mathrm{B-B})\}$$

の平方根 $\sqrt{\Delta E}$ に比例する。表１にいくつかの結合の結合エネルギーを示す。表に与えられた元素のうち，電気陰性度が最も小さい元素はＨである。このことから，表１の元素のうち電気陰性度の最も大きい元素は［ ア ］であることがわかる。このとき，Ｈ原子と［ ア ］原子とからなる結合に対して，ΔE＝［ Ⅰ ］kJ/mol である。

電気陰性度はイオン化エネルギーならびに電子親和力とも関係している。原子のイオン化エネルギーは，原子が電子を｛イ：①得て，②失って｝イオンに変わる反応の際に｛ウ：①必要な，②放出する｝エネルギーである。電子親和力は，原子が電子を｛エ：①得て，②失って｝イオンに変わる反応の際に｛オ：①必要な，②放出する｝エネルギーである。よって，イオン化エネルギーが｛カ：①大きく，②小さく｝，電子親和力が｛キ：①大きい，②小さい｝元素ほど電気陰性度は大きくなる傾向がある。

結合している２つの原子の電気陰性度の差が大きいほど電荷のかたよりは大きくなり，その結合は極性をもつようになる。多原子分子では，分子の極性はその構造にも依存する。たとえば，①H—O 結合も C＝O 結合も極性をもつが，H_2O は極性分子であるものの，CO_2 は無極性分子であり，CO_2 分子は弱いファンデルワールス力で結びついて，低温で分子結晶を生じる。CO_2 の分子結晶は面心立方格子を形成し，C 原子が単位格子の頂点と面心を占めている。ある条件における CO_2 結晶の単位格子の一辺の長さは 0.56nm（$1\mathrm{nm}=10^{-9}\mathrm{m}$）であった。この結晶において，１つの CO_2 分子に含まれる C 原子から最も近い位置に存在する C 原子までの距離は［ Ⅱ ］nm である。また，この CO_2 結晶の密度は［ Ⅲ ］g/cm^3 である。

表１

結　合	結合エネルギー (kJ/mol)	結　合	結合エネルギー (kJ/mol)
H—H	4.3×10^2	………	………
F—F	1.5×10^2	H—F	5.7×10^2
Cl—Cl	2.4×10^2	H—Cl	4.3×10^2
Br—Br	1.9×10^2	H—Br	3.6×10^2
I—I	1.5×10^2	H—I	2.9×10^2

問１　[ア] に適切な元素記号を答えよ。

問２　{イ}～{キ}について，{　}内の適切な語句を選び，その番号を答えよ。

問３　[Ⅰ]～[Ⅲ]に適切な数値を有効数字２けたで答えよ。

問４　下線部①について，そのようになる理由を解答欄の枠(ヨコ 125mm ×タテ 51mm)の範囲内で記せ。

(b)　アンモニア分子やシアン化物イオンのような分子や陰イオンが，[ク] を金属イオンに提供して形成される結合を配位結合という。配位結合により生成した化合物(錯体)のうち，イオン性のものは錯イオン，また，錯イオンを含む塩は錯塩と呼ばれる。たとえば，②酸化銀 Ag_2O は水には溶解しないが，アンモニア水を加えると錯イオンを形成することで溶解し，無色の水溶液になる。③錯体では，結合する分子や陰イオンの種類や数が増えるにつれて構造も多様になる。

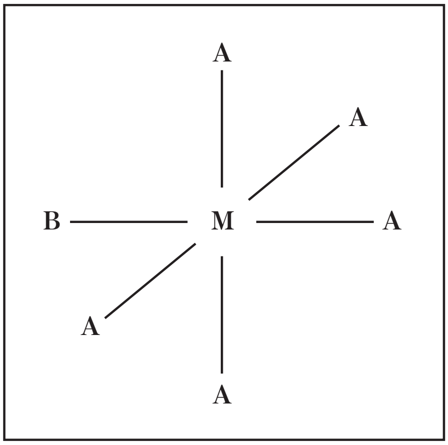
　錯体を形成する分子，陰イオンの中には，金属イオンと結合する部位を複数もつものがあり，これらは中心の金属イオンを挟み込むように結合を形成することが知られている。④この結合の様式はキレートと呼ばれ，特定の金属イオンと強く結合する性質を利用して，排水処理における金属回収などの用途に利用されている。

問５　[ク] に適切な語句を答えよ。

問６　下線部②について，この反応の化学反応式を示せ。

問７　下線部③について，金属イオン M と２種類の配位子 A，B により形成される八面体型構造をもつ錯体を考えよう。$[MA_3B_3]$においては，配位子の結合位置の違いによって異性体(幾何異性体)が存在する。この錯体のすべての幾何異性体の構造を次ページの記入例にしたがって記せ。

錯体 [MA_5B] の八面体型構造の記入例



問８　下線部④について，Co^{3+} イオンは３分子のエチレンジアミン $H_2NCH_2CH_2NH_2$ と結合して安定な八面体型キレート錯体を形成するが，ヘキサメチレンジアミン $H_2N(CH_2)_6NH_2$ とはそのようなキレート錯体を形成しない。エチレンジアミンが Co^{3+} イオンと安定なキレート錯体を形成する理由を，解答欄の枠(ヨコ 125mm ×タテ 48mm)の範囲内で記せ。

＜ Note ＞

第３講　解答

問１　ア　F

問２　イ　②　　ウ　①　　エ　①　　オ　②　　カ　①　　キ　①

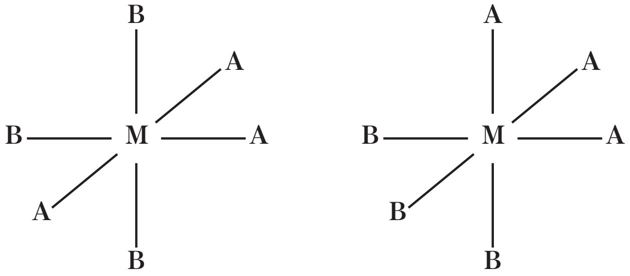
問３　Ⅰ　2.8×10^2　　Ⅱ　0.39　　Ⅲ　1.7

問４　H_2O は折れ線型分子であるため，分子全体で極性を打ち消し合わないが，
　　　CO_2 は直線型分子であるため，分子全体で極性を打ち消しあうため。

問５　ク　非共有電子対

問６　$Ag_2O + H_2O + 4NH_3 \longrightarrow 2[Ag(NH_3)_2]OH$

問７



問８　エチレンジアミン中の，非共有電子対を持つ２つのアミノ基の距離が適切であるため，
　　安定する。